

**WEST**☐ Generate Collection

L5: Entry 16 of 28

File: JPAB

Apr 4, 1991

PUB-NO: JP403079778A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03079778 A

TITLE: COPPER ETCHING SOLUTION COMPOSITION AND ETCHING METHOD

PUBN-DATE: April 4, 1991

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, YOSHINARI

AKASHI, SUMIO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANSBIN CHEM IND CO LTD

APPL-NO: JP01215428

APPL-DATE: August 21, 1989

US-CL-CURRENT: 252/79.2

INT-CL (IPC): C23F 1/18; H05K 3/06

## ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the reduction of the etching rate of a Cu etching soln. for a printed circuit board due to mixing with Cl ions by using a soln. contg. sulfuric acid, hydrogen peroxide and alcohols as essential components or further contg. benzotriazole or tolyltriazole as the etching soln.

CONSTITUTION: An etching soln. contg. 5-25vol.% sulfuric acid having 98% concn., 3-20vol.% aq. hydrogen peroxide soln. having 35% concn. and 0.1-5.0vol.% lower satd. aliphatic alcohol such as methanol or ethanol is prepd. and mono- or polyethylene glycols are added to the etching soln. by 0.1-5.0wt.% or benzotriazole or tolyltriazole is further added by 50-25,000ppm. The resulting soln. is used as a Cu etching soln. used in the production of a printed circuit board. The reduction of the etching rate of this etching soln. due to mixing with Cl ions is nearly prevented. Even when the etching rate is reduced, it is easily restored.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-79778

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月4日

C 23 F 1/18  
H 05 K 3/06

N

7179-4K  
6921-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 銅のエッチング液組成物およびエッチング方法

⑯ 特 願 平1-215428

⑰ 出 願 平1(1989)8月21日

⑱ 発 明 者 山 本 良 成 山口県熊毛郡田布施町麻郷団地75番地

⑲ 発 明 者 赤 司 澄 夫 山口県熊毛郡平生町大字平生村640の16番地

⑳ 出 願 人 三新化学工業株式会社 山口県柳井市大字柳井150番地

明 細 書

1. 発明の名称

銅のエッチング液組成物およびエッチング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 硫酸、過酸化水素、アルコール類からなるエッチング液にベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを含有させた銅のエッチング液組成物。

(2) 硫酸5～25容量パーセント、過酸化水素3～20容量パーセント、低級飽和脂肪族アルコールおよび／またはモノまたはポリ形のエチレングリコール類0.1～5.0重量パーセントからなるエッチング液にベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを50～25000ppm含有させた銅のエッチング液組成物。

(3) 特許請求の範囲第2項記載のエッチング液組成物を用いる銅のエッチング方法。

(4) 特許請求の範囲第2項記載のエッチング液組成物を用いるプリント回路基板のエッチング

方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント回路基板の製造等に使用される銅のエッチング液組成物およびエッチング方法に関する。

〔従来の技術〕

従来、銅のエッチングは、電子部品等、特にプリント回路基板の製造に欠くことができないプロセスである。

この銅のエッチング液としては、①塩化第二鉄系、②塩化銅系、③過硫酸アンモニウム系、④塩素酸ナトリウム系が知られているが最近、低価格で廃液の処理が容易であり、かつ取り扱いの容易さ、および使用後のエッチング液からの銅の回収や廃酸の再利用が比較的容易なことから、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系がプリント回路基板の製造に多用されるようになってきた。プリント回路基板のエッチングでは、エッチング速度が一定でないと、エッチングにより形成

## 特開平3-79778(2)

された銅回路が更にサイドエッチングされ、個々の回路の回路幅が不均一となるため、エッチング速度を一定にする必要がある。しかしながら、この硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系の使用前あるいは使用中に塩素イオンが2ppm以上混入してくると、エッチング速度が大幅に低下するという問題がある。

例えば、水道水中に含まれる塩素イオンは50～250ppmもあるため、水道水で洗浄したエッチング装置にエッチング液を入れただけで、塩素イオンは2ppmを超える。これによって、エッチング速度を大幅に落とすことになる。従って、エッチング装置の洗浄も、プリント回路基板の前処理も塩素イオンの入らない純水を使用する必要がある。さらに、塩化銅系のエッチング液を使用していた装置を、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系に切り換える場合、いくら純水で洗浄したとしても塩素イオンが残存するという理由により、一度、塩化銅系のエッチング液を使用した装置では、硫酸と過酸化水素からなるエッ

チング液系の使用は実質上不可能であった。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

この問題を解決するために硝酸銀を添加することによって塩素イオンを塩化銀として排除する方法が考えられはしたが、銀イオンの添加はエッチング液組成物である過酸化水素を異常に不安定にし、期待するエッチング速度の回復がみられない。本発明者らは、特願昭63-66709号において、硫酸と過酸化水素からなる銅のエッチング液系に塩素イオンが混入することによるエッチング速度の低下を防止することができ、また塩素イオンが混入してエッチング速度を低下させたエッチング液をある程度回復させることができるベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させた銅のエッチング液組成物およびエッチング方法を開示している。

しかしながら、このベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させたエッチング溶液は、ある程度塩素イオンに対する回復力はあるが、これらの含有されたエッチング液だけで

は塩素イオンの影響を完全に取り除くことはできない。また、ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの添加量を塩素イオン2～3.0ppmに対して100～2500ppmの範囲で添加する必要があった。

## 〔発明の構成〕

本発明者らは、前記の問題を解決するため、鋭意研究した結果、酸性過酸化水素の銅エッチング溶液に対する有効な安定化添加剤としての低級飽和脂肪族アルコール（米国特許第3597290号）およびモノまたはポリ形のエチレングリコール類（米国特許第3773578号）のいずれかである公知の系にベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを単独または併用して添加することで、塩素イオンの影響を完全に除き、エッチング速度を回復させることを見出した。しかもこれらの相乗効果により、従来のベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールの添加量を少なくすることができることをも見出し、本発明

を完成するに至った。

すなわち、本発明は、硫酸、過酸化水素、アルコール類からなるエッチング液に、ベンゾトリアゾールおよび/またはトリルトリアゾールを含有させたことからなる銅のエッチング液組成物、およびこのエッチング液組成物を用いる銅のエッチング方法である。本発明によって、硫酸と過酸化水素からなるエッチング液系に塩素イオンが混入することによって起こるエッチング速度の低下を、完全に防止すること、および銅のエッチング速度を回復させることが可能となる。

本発明の銅のエッチング液組成物において、例えば使用されるエッチング液の主成分である硫酸の濃度範囲は、5～25容量パーセントであり、より好ましくは8～16容量パーセントである。この硫酸は市販の約98パーセント濃度のものを使用する。過酸化水素系の濃度範囲は3～20容量パーセントであり、より好ましくは6～12容量パーセントである。この過酸化水素は市販の約35パーセントのものを使用する。低級

## 特開平3-79778 (3)

飽和脂肪族アルコール類は、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールであり、これらを0.1～5.0容量パーセント、好ましくは0.2～2.0容量パーセント含有するものである。また、モノまたはポリ形のいずれかのエチレングリコール類を0.1～5.0容量パーセント、好ましくは0.2～2.0容量パーセントを単独または併用して添加することができる。また、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールの濃度範囲は、50～25000ppmであり、好ましくは150～10000ppmである。酸性過酸化水素の銅エッチング液に対する有効な安定化添加剤である低級飽和脂肪族アルコールおよび／またはモノまたはポリ形のエチレングリコールのみを使用した場合は、塩素イオンに対しての影響を改良する効果はあるものの、エッチング速度を完全に元にもどすことはできない。このため、ベンゾトリアゾールおよび／またはトリルトリアゾールを併用する使用法が不可欠である。

これらの添加剤は、エッチング液中の過酸化水素の安定性にも影響せず、本発明のエッチング速度が低下することなく使用できる。更に、エッチング中において、塩素イオンが増加することにより、エッチング速度が低下する場合は、本発明の化合物類を補充することでエッチング速度を回復することができる。これらの化合物の相乗効果の機構については不明瞭ではあるが、本発明の組成物は産業上、非常に有効な銅のエッチング組成物である。

## 【実施例】

以下に本発明を比較例および実施例により詳しく説明するが、この発明の範囲は本実施例の記載の態様に限定されるものではない。

## 比較例および実施例

比較例(1)として、スプレー式エッチング装置〔ツルミ工業株式会社製〕に硫酸12容量パーセント、過酸化水素8容量パーセントおよび蒸留水80容量パーセントからなるエッチング液60リットルを仕込み、ガラスエポキシ銅基板

(62mm×62mm、銅の厚さ18μ)をエッチング液の吐出に対して、垂直方向にセットして、エッチング液の吐出圧力を1.5kg/cm<sup>2</sup>、温度は50±1℃の条件下で、塩素イオンを含まない状態でのエッチング速度を、エッチング液が噴射し始めてから完全に銅が溶解するまでの時間で測定した。比較例(2)として上記と同じ装置および条件で塩素イオン(過酸化水素の分解に対して不活性な塩化ナトリウムを使用した)を15ppm添加した場合のエッチング速度を測定した。

比較例(3)～(7)として、比較例(2)のエッチング液に*n*-プロパノール、ポリエチレングリコール(平均分子量400)、ベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールの有効量を単独で、または*n*-プロパノールとポリエチレングリコールの有効量を併用してそれぞれのエッチング速度を測定した。

次に、本発明の実施例としては、同じ装置および条件で塩素イオンを15ppmを含んだ

エッチング液にベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾールの有効量を添加して、更に、*n*-プロパノールおよび／またはポリエチレングリコール(平均分子量400)各々2%を添加してエッチング速度を測定した。結果は表-1に示す。

(以下余白)

特開平3-79778(4)

表-1

		化 合 物		エッチング時間 (秒)	塩素イオン (ppm)
		名 称	添 加 量		
比 較 例	(1)	—	—	20	0
	(2)	—	—	2050	15
	(3)	PrOH	2%	600	15
	(4)	PEG	2%	900	15
	(5)	PrOH/PEG	2%/2%	310	15
	(6)	BT	500ppm	27	15
	(7)	TT	500ppm	30	15
実 施 例	(1)	PrOH/BT	2%/500ppm	20	15
	(2)	PrOH/TT	2%/500ppm	20	15
	(3)	PEG/BT	2%/500ppm	20	15
	(4)	PEG/TT	2%/500ppm	20	15
	(5)	PrOH/PEG/BT	2%/2%/500ppm	20	15
	(6)	PrOH/PEG/TT	2%/2%/500ppm	17	15

PrOH: n-プロパノール

PEG: ポリエチレングリコール (平均分子量400)

BT: ベンゾトリアゾール

TT: トリルトリアゾール

## 【発明の効果】

以上述べたように本発明の銅のエッチング液組成物およびエッチング方法によれば、塩素イオンの影響によるエッチング速度の低下を完全に防ぎ、しかもエッチング中に塩素イオンが増加してエッチング速度が低下しても、本発明の化合物類を補充することによってエッチング速度を完全に回復させる効果がある。

特許出願人

三新化学工業株式会社